

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-239066

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月25日

C 04 B 35/58

1 0 3

Z-7412-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐摩耗性の大きな窒化硼素常圧焼結体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-65313

⑰ 出 願 昭63(1988)3月18日

⑱ 発 明 者 安 永 廣 秋 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑲ 発 明 者 安 達 健 一 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑳ 発 明 者 松 田 幸 一 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

㉑ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

#### 明 細 書

1. 発明の名称 耐摩耗性の大きな窒化硼素常圧焼結体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ショア硬さ30～60で窒化硼素90重量%以上を含有してなる耐摩耗性の大きな窒化硼素常圧焼結体。

(2) 比表面積30～200 m<sup>2</sup>/gの窒化硼素粉末を成形後400～1400℃未満の温度で常圧焼結することを特徴とするショア硬さ30～60で窒化硼素90重量%以上を含有してなる耐摩耗性の大きな窒化硼素常圧焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は耐摩耗性の大きな窒化硼素常圧焼結体及びその製造方法に関する。

<従来の技術>

窒化硼素(以下BNという)は、電気絶縁性、熱伝導性、耐食性、耐熱衝撃性、潤滑性、離型性

等の優れた特性を有する一方、機械加工の容易な数少ないセラミックスである。

BNは難焼結性のためBN焼結体は主としてホットプレス法によって作られるが、最近、BN焼結体を安価に製造する方法として常圧焼結法が試みられている。しかしながら、BNを主成分とする焼結体を得るためにはこれまで1700～2000℃の高温での焼成が必要であった(特開昭61-132563号公報)。このような高温で焼結させるためにBNの結晶化が進み潤滑性が優れる反面、硬度が低下し耐衝撃性が悪くなるので、潤滑性、離型性、耐食性、耐熱衝撃性、耐摩耗性が要求される摺動部材、ガラス成形用治具等の用途には向かない問題があった。このようなBNの耐摩耗性を向上させるために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等を添加する試みがなされているが、耐摩耗性が改善される反面、潤滑性、離型性が低下しガラスにキズが入る欠点があった。

また、1700～2000℃の高温で焼結させるために特殊な炉が必要となるのに加えてエネル

## 特開平 1-239066 (2)

ギーコストも高くなり、更には昇温、冷却に時間がかかり生産能率が悪くなるという欠点があった。

これらの理由で、耐摩耗性、潤滑性、離型性、耐食性、耐熱衝撃性に優れた BN 焼結体を安価にしかも効率良く製造できる方法の出現が待たれていた。

< 発明が解決しようとする課題 >

本発明は、このような BN 焼結体の耐摩耗性を改善し、従来得られなかった耐摩耗性、潤滑性、離型性に優れた BN 焼結体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

< 課題を解決するための手段 >

すなわち、本発明は、ショア硬さ 30 ~ 60 で BN 90 重量%以上を含有してなる耐摩耗性の大きな BN 常圧焼結体、及び比表面積 30 ~ 200  $\text{m}^2/\text{g}$  の BN 粉末を成形後 400 ~ 1400 °C 未満の温度で常圧焼結することを特徴とするショア硬さ 30 ~ 60 で BN 90 重量%以上を含有してなる耐摩耗性の大きな BN 焼結体の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる BN 粉末は、比表面積 30 ~ 200  $\text{m}^2/\text{g}$  である。比表面積 30  $\text{m}^2/\text{g}$  未満では、焼結時にクラックを生じるなどし良好な焼結体を得られない。一方、比表面積が 200  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えると粉砕時の不純物混入により BN 純度が低下してガラスとの反応を起こしたり潤滑性、離型性が低下する。さらにはショア硬さが高くなりすぎてガラスにキズがつく。望ましくは 90 ~ 150  $\text{m}^2/\text{g}$  である。

この粉末を成形するに当っては、一般に良く知られている金型成形機、冷間等方圧成形機 (CIP) 等の公知の成形機を用いることができる。

成形圧力については、1  $\text{ton}/\text{cm}^2$  以上好ましくは 3  $\text{ton}/\text{cm}^2$  以上である。1  $\text{ton}/\text{cm}^2$  未満の成形圧力では緻密化が不十分となりショア硬さ 30 ~ 60 の焼結体を得ることが困難となる。

焼成温度は 400 ~ 1400 °C で未満である。400 °C で未満の焼成では、耐熱衝撃性が低いためガラス成形用材料として用いた際にクラックが発

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の BN 常圧焼結体のショア硬さは 30 ~ 60 好ましくは 40 ~ 60 である。30 未満では耐摩耗性が低いため BN 常圧焼結体の摩耗が多く寿命が短くなる。一方、60 を超えると潤滑性及び離型性が低下しガラス成形用治具として用いた場合にガラスにキズが入る。

BN 常圧焼結体中の BN 純度は、90 重量%以上である。90 重量%未満では、ガラスと反応を起こすばかりでなく耐熱衝撃性、潤滑性、離型性等の特性が悪化する。

BN 常圧焼結体の密度としては、1.50  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上であることが好ましい。1.50  $\text{g}/\text{cm}^3$  未満では、気孔が多く緻密でないためショア硬さ、曲げ強さが向上しない。また、曲げ強さとしては、300  $\text{kg}/\text{cm}^2$  以上であることが好ましい。300  $\text{kg}/\text{cm}^2$  未満では、ガラス成形用治具等として締め付けた際に、あるいはガラスを乗せた際等に割れが生じるおそれがある。

次に、本発明の BN 常圧焼結体の製造方法につ

生する。一方、1400 °C 以上の焼成では、結晶化が進み、ショア硬さが 30 未満となり、耐摩耗性が低下する。

焼成雰囲気については、焼成温度が 400 ~ 800 °C までは酸化性雰囲気又は非酸化性雰囲気どちらでも良いが、焼成温度が 800 °C を超えてからは非酸化性雰囲気で行う。非酸化性雰囲気としては、He、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性雰囲気や還元性雰囲気又は真空中である。温度が 800 °C 以上の酸化性雰囲気では焼成すると BN が酸化しガラスとの反応を起こすばかりでなく焼結体にクラックが発生する。焼成装置としては、抵抗加熱炉、高周波炉等が採用される。

< 実施例 >

以下、本発明を実施例、比較例をあげてさらに具体的に説明する。

実施例 1

BN 粉末 (電気化学工業製グレード GP、六方晶、BN 純度 99.0%、比表面積 6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) をライカイ機で比表面積が 90  $\text{m}^2/\text{g}$  になるまで粉

## 特開平 1-239066 (3)

砕し成形用の粉末を得た。比表面積は BET 法にて測定した。

この粉末を 2 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で金型成形した。得られた成形体をマッフル炉にて 1000℃、3 時間、N<sub>2</sub> 雰囲気下にて焼成した。このようにして製造された BN 常圧焼結体について、BN 純度、ショア硬さ、耐摩耗性、離型性及び潤滑性を測定した。その結果を表に示す。

実施例 2

実施例 1 で得た成形用粉末を用い成形圧力を 1 ton/cm<sup>2</sup> 及び焼成温度を 1300℃ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

実施例 3

実施例 1 で得た成形用粉末を用い、これを 2 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で冷間等方圧成形で行ったこと、及び焼成を大気中、400℃ で 3 時間焼成したこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

実施例 4

硼酸とメラミンとを 1 : 1 の重量比率で混合し、それをアンモニア気流中にて 1400℃、6 時間、

加熱処理して BN 純度 95%、平均粒子径 0.5 μm、比表面積 60 m<sup>2</sup>/g の BN 粉末を得た。この粉末を X 線回折した結果、非晶質 BN であることが判った。この BN 粉末を用いたこと及び焼成温度を 1150℃ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

実施例 5

実施例 4 で得た BN 粉末を用い焼成温度を 600℃ としたこと以外は実施例 3 と同様の方法にて実施した。

実施例 6

実施例 4 で得た BN 粉末をライカイ機で比表面積が 120 m<sup>2</sup>/g になるまで粉碎し成形用の粉末を得た。この成形用粉末を用いたこと及び焼成温度を 500℃ としたこと以外は実施例 3 と同様の方法により実施した。

実施例 7

実施例 6 で得た成形用粉末を用いたこと及び焼成温度を 1100℃ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

比較例 1

実施例 1 で用いた BN 粉末をそのまま成形用粉末として用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

比較例 2

実施例 1 で得た成形用粉末を用い焼成温度を 200℃ としたこと以外は実施例 3 と同様の方法にて実施した。

比較例 3

実施例 4 で得た BN 粉末を用い、これを 2 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で金型成型し、得られた予備成形体を BN 粉末（前記、電気化学工業 80 製グレード GP）の入った黒鉛容器中に埋め込み、高周波炉にて、2000℃、60 分間 N<sub>2</sub> 雰囲気下で焼成したこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

比較例 4

実施例 4 で得た BN 粉末をライカイ機で 230 m<sup>2</sup>/g になるまで粉碎し成形用の粉末を得た。この成形用粉末を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法にて実施した。

比較例 5

実施例 1 で用いた成形用粉末を用い焼成温度を 1600℃ としたこと以外は比較例 3 と同様の方法にて実施した。

表に記載した各物性の測定は次の方法によった。

- (1) BN 純度……アルカリ融解—中和滴定法
- (2) ショア硬さ……JIS Z 2246 に準拠して測定した。
- (3) 耐摩耗性……テレビブラウン管用ガラス板に φ10 × 30<sup>1</sup> の BN 常圧焼結体を 10 kg/cm<sup>2</sup> の圧力にて押しつけ 150 rpm で 60 分間回転させて摩耗量 (mm<sup>3</sup>) を測定し耐摩耗性とした。
- (4) 離型性……1200℃ に溶融した硬質ガラスを BN 常圧焼結体の表面に滴下し、融着反応等により表面に跡が残るかどうか目視により評価した。

○；融着反応等がなく良好

×；離型性が悪く融着反応等が発生

- (5) 潤滑性……ASTM D1894 に準拠して摩擦係数を測定した。

## 特開平 1-239066 (4)

種別	焼成温度 (℃)	BN 純度 (%)	ショア硬さ	耐摩耗性 (mm <sup>3</sup> )	離型性	潤滑性
実施例 1	1000	95.0	50	16	○	0.15
	1300	95.3	48	18	○	0.15
	400	92.2	35	24	○	0.17
	1150	96.2	55	14	○	0.14
	600	93.0	40	22	○	0.16
	500	93.1	45	18	○	0.16
	1100	95.6	50	12	○	0.15
比較例 1	1000	99.2	8	608	○	0.12
	200	92.0	25	80	○	0.26
	2000	99.2	15	153	○	0.13
	1000	85.2	70	ガラスにキ スが入る	×	0.32
	1600	96.8	23	92	○	0.15

## &lt; 発明の効果 &gt;

本発明によれば、簡単に耐摩耗性、潤滑性、離型性に優れた BN 常圧焼結体を製造することができる。本発明の BN 常圧焼結体は摺動部材、ガラス成形用治具等の用途に広く利用できる。

特許出願人 電気化学工業株式会社